Der Abbau

der

Palmitinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

im Januar 1887

von

Albert Thöns

aus Spandau.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Gedruckt mit Zustimmung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Fischer.

Seiner theuren Mutter

in

kindlicher Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0098

Vor mehreren Jahren liess A. W. Hofmann in der Absicht, die Constitution des Piperidins zu ergründen, Brom auf dieses stickstoffhaltige basische Derivat des Piperins einwirken[1]). Es entstanden dadurch Brom-Oxyderivate, welche den Gedanken anregten, Studien anzustellen, in welcher Weise das genannte Element bei Gegenwart von Alkali sowohl auf die erwähnte Base als auch auf andere ähnliche Körper Einfluss ausübt. Nächst dem Piperidin wurde das Coniin und dann die Gruppe der Säureamide, speciell diejenigen der aliphatischen Reihen der Untersuchung unterzogen. Die Behandlung der letzteren, der Säureamide, in der gesagten Weise führte zur Entdeckung einer sehr interessanten Reaction

Zuerst wurde das Amid der Essigsäure vorgenommen[2]). Zwei Molecüle Acetamid wurden in einem Molecül Brom gelöst und dann unter Erwärmen so lange Kalilauge zugesetzt, bis die Flüssigkeit farblos war. Aus dieser Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die äusserlich den Habitus der Harnstoffderivate hatten und bei näherer Prüfung sich auch als solche erwiesen.

Die Entstehung dieses neuen Körpers erklärt sich so, dass aus einem Molecül Acetamid ein Atom Wasserstoff abgespalten wird und zwei solcher Acetamidfragmente zusammentreten, um einen Körper von der Zusammensetzung

$$C_4H_8N_2O_2 = CO{<}\begin{matrix}NH(CH_3)\\NH\ (CH_3CO),\end{matrix}$$

---

1) Bericht d. d. chem. Gesellschaft XII p. 984.

2) Bericht d. d. chem. Gesellschaft XIV p. 2725.

Methylacetylharnstoff, zu bilden. Soll die Reaction durch eine Gleichung anschaulich gemacht werden, so muss eine Wechselwirkung zwischen zwei Molecülen Acetamid und einem Molecül unterbromigsaurem Kali angenommen werden.

$$\begin{matrix} CH_3CONH_2 \\ CH_3CONH_2 \end{matrix} + KaBrO = \begin{matrix} (CH_3)\ NH \\ (CH_3CO)\ NH \end{matrix} > CO + H_2O + KaBr$$

Jedoch verläuft der Process wohl nicht so einfach, sondern hat wahrscheinlich mehrere Uebergangsstadien.

Nach dem Acetamid wurden die Säureamide der 1., 3., 4., 5. etc. Reihe[1]) der Untersuchung unterzogen mit dem Unterschiede, dass gleichviel Molecüle Amid und Brom angewendet und in den höheren Reihen das Amid nicht mehr in Brom gelöst, sondern nur möglichst fein gepulvert recht innig mit dem Brom zusammengerieben wurde. Die Resultate bestätigten das schon vorher aufgestellte Gesetz, dass nämlich das Amid einer Säure mit n-Kohlenstoff-Atomen mit alkalischer Bromlösung einen Harnstoff giebt, in dessen Amidflügeln auf der einen Seite die unveränderte Säuregruppe mit n-Kohlenstoff-Atomen, auf der anderen Seite die Alkylgruppe mit n—1 Kohlenstoff-Atomen auftreten.

Bei der Fortsetzung der Studien über die Einwirkung alkalischer Bromlösung auf Säureamide wurde die Beobachtung gemacht[2]), dass, wenn gleiche Molecüle Acetamid und Brom zusammengebracht und eine Temperatur von 60—70° inne gehalten wird, man reichliche Mengen von Methylamin erhält, und dass man somit allgemein eine Methode zur Gewinnung von Aminen gewonnen hat, vorausgesetzt, dass diese Aminbildung sich in gleicher Weise wie die Harnstoffbildung auch auf die Amide[3]) mit höherem Kohlenstoffgehalt ausdehnen lässt.

1) Ber. d. d. chem. Gesellschaft XV p. 752.
2) Ber. d. d. chem. Gesellschaft XV p. 765.
3) Ber. d. d. chem. Gesellschaft. XVII p. 1405.

Diese Voraussetzung traf aber nur theilweise zu. Von der 7. Reihe an trat die Nitrilbildung, welche vorher die Entstehung von Amin nur in geringem Grade beeinträchtigt hatte, in den Vordergrund, zumal als man 3 Molecüle Brom auf 1 Molecül Amid einwirken liess, ja in diesem Verhältniss entstanden auch in den niederen Reihen neben Amin und Harnstoff nicht unbeträchtliche Mengen von Nitril. Die Reaction wurde durch folgende Gleichung erklärt:

$C_8H_{17}CONH_2 + 3\,Br\;Br + 8\,KOH = C_7H_{15}CN + 6\,KBr + K_2CO_3 + 6\,H_2O$.

Spätere Untersuchungen[1]) lassen den Process in drei Phasen verlaufen:

1) $C_8H_{17}CONH_2 + Br\;Br + 4\,KOH = C_8H_{17}NH_2 + KaBr + K_2CO_3 + H_2O$.
2) $C_8H_{17}NH_2 + 2\,Br\;Br + 2\,KOH = C_8H_{17}NBr_2 + 2\,KBr + 2\,H_2O$.
3) $C_8H_{17}NBr_2 + 2\,KOH = C_7H_{15}CN + 2\,KaBr + H_2O$.

Die Entstehung grösserer Mengen von Nitril gewann bei näherer Betrachtung grosses Interesse, indem sie einen Weg bot, um das Amid einer Säure von hohem Kohlenstoffgehalt in die um ein Atom Kohlenstoff ärmere Reihe überzuführen. Da das Nitril durch 24stündiges Stehenlassen mit concentrirter Schwefelsäure in das Amid übergeführt und dieses nun wiederum auf obige Weise in das Nitril der nächst niederen Reihe verwandelt werden kann, so ist somit ein Mittel gegeben, um Säuren von hohem Kohlenstoffgehalt mit Hülfe ihrer Amide und Nitrile allmählich abzubauen. Und in der That hat A. W. Hofmann auf solche Weise die Nonoxylsäure bis zur Quintoxylsäure abgetragen[2]). Leider hört aber auch die Nitrilbildung hinter der 9. Reihe fast auf und man muss nunmehr, soll

1) Ber. d. d. chem. Ges. XVII p. 1921.

2) Ber. d. d. chem Ges. XVII p. 1407.

ähnlich wie in den niederen Reihen abgebaut werden, den mit alkalischer Bromlösung gewonnenen Harnstoff entweder mit Aetzkali schmelzen oder mit Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 250° erhitzen[1]). Es wird dadurch das Harnstoffmolecül vollständig zersetzt. Die Carbonylgruppe geht in Kohlensäure über und der mit dem Säurerest verbundene Amidflügel zerfällt in Ammoniak und Säure, während der andere den Alkylrest enthaltende Amidflügel als Amin (der nächst niederen Reihe) frei wird.

Das Amin lässt sich in salzsaurer Lösung mit Hülfe alkalischer Bromlösung in das Nitril überführen, wobei alkylirte Bromstickstoffe als intermediäre Uebergangsproducte entstehen[2]). Die Reaction verläuft nach den oben bei der Erklärung des Nitrilbildungsprocesses angegebenen Gleichungen 2) und 3). Das Nitril wird dann in derselben Weise weiter behandelt, wie in den niederen Reihen.

In dieser Weise habe ich auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. W. Will versucht, die einbasische Säure der 16. Reihe, die Palmitinsäure, mit Hülfe der entsprechenden Amide, Harnstoffe, Amine und Nitrile allmählig abzutragen und beschreibe im Folgenden den Gang und die Resultate des Unternehmens.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XIV p. 774.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XVII p. 1921.

I. Abbau der Palmitinsäure zum Quindecylamin.

Palmitylæther.

$C_{15}H_{31}COOC_2H_5$

Um das Amid der Palmitinsäure zu gewinnen, wurde der Aether derselben dargestellt und zwar auf dieselbe Weise, wie es zuerst von Heintz[1]) geschehen ist. In eine alkoholische Lösung der aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogenen Säure wurde unter Erwärmen im Wasserbade Salzsäuregas geleitet, bis dieselbe damit gesättigt war.

Es bildeten sich bald zwei Schichten, von denen die obere, der Palmitinsäureäthyläther, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte, von der die Mutterlauge leicht abgegossen werden konnte. Der im Dampfbade wieder geschmolzene Aether wurde durch Waschen mit Wasser und etwas Natronlauge von Salzsäure befreit. Theilweise wurde der Aether noch flüssig im Scheidetrichter von der Mutterlauge getrennt und gewaschen. Die Ausbeute betrug 104 % der angewendeten Säure. Theoretisch hätten 110 % gewonnen werden müssen.

Ein sehr kleiner Theil wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt und kleine weisse glänzende in Aether

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 88 p. 299.

leichtlösliche Blättchen gewonnen, die zwischen 24 und 25° schmolzen. Heintz erhielt lange flache Nadeln, deren Schmelzpunkt er auf 24,2° bestimmte. Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

Elementar-Analyse.

0,3754 gr Substanz gaben 1,0442 gr CO_2 = 0,28478 g. C = 75,78 % und 0,4338 gr H_2O = 0,0482 H = 12,83 %.

Berechnet.		Gefunden.
C_{18} = 216	= 76,06	75,78 %
H_{36} = 36	= 12,68	12,83 „
O_2 = 32	= 11,26	—
284	100,00	

Palmitylamid.

$C_{15}H_{31}CONH_2$.

Gleiche Theile Palmityläther und 25 proc. wässerige Ammoniakflüssigkeit wurden in geschlossenen Glasröhren im Schiessofen theils auf 200 bis 220° 4 Stunden lang, theils 8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Das Product wurde mit der Presse vom Wasser befreit und unzersetzter Palmityl-Aether durch Anreiben mit kaltem Aether ausgezogen. Es setzten sich bei der höheren Temperatur 50 %, bei der niederen nur 25 % des Aethers in Amid um.

Zur Elementar-Analyse wurde ein kleiner Theil in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich weisse glänzende Blättchen aus, die sich fettartig anfühlten und zwischen 101 und 102° schmelzen. Carlet, welcher das Palmitylamid zuerst dargestellt hat, giebt als Schmelzpunkt 101,5° an[1]).

1) Jahresber. f. Chem. 1859 p. 367.

Die Verbrennung ist eine sehr schwierige, indem sie gegen das Ende hin sehr langsam von Statten geht, und nur durch anhaltende Rothgluth zu beenden ist.

Elementar-Analyse.

1) 0,2046 gr Substanz gaben 0,561 gr CO_2 = 0,153 gr C = 74,78 % u. 0,24 gr H_2O = 0,02666 gr H = 13,03 %.
2) 0,3686 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 23,5 ° und einem Barometerstand von 766 mm 19 Cc. N = 0,02122 gr = 5,75 %.

Berechnet.		Gefunden.	
		I	II
C_{16} = 192	= 75,29	74,78	
H_{33} = 33	= 12,94	13,03	
N = 14	= 5,49	—	5,75
O = 16	= 6,28	—	—
255	100,00		

Palmitylquindecylharnstoff.

$$CO{<}\begin{matrix}NH\ (C_{15}H_{31}CO)\\NH\ (C_{15}H_{31})\end{matrix}$$

Der Palmitylharnstoff wurde analog dem Stearylharnstoff[1]) gewonnen, indem 25 Gewichtstheile (1 Mol.) Palmitylamid möglichst fein zerrieben allmählich mit 16 Gewichtstheilen (1 Mol.) Brom versetzt wurden. Die möglichst innige Mischung wurde auf ein Wasserbad gestellt und so lange nach und nach 10procentige Natronlauge zugesetzt, bis die Masse völlig weiss geworden war. Nach dem Erkalten wurde der an der Oberfläche schwimmende Harnstoff von der Lauge getrennt, mit (salzsäurehaltigem)

1) Ber. d. d. chem. Ges. XV p. 761.

Wasser gewaschen und mit Alkohol gekocht. Kalt vom Alkohol abfiltrirt ist der Harnstoff zur Weiterverarbeitung genügend rein. Es wurden 80 % des Amids Harnstoff gewonnen.

Die Reaction verläuft ganz analog der in der Einleitung erwähnten Acetamidreaction nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{15}H_{31}CONH_2 \\ C_{15}H_{31}CONH_2 \end{matrix} + NaBrO =$$

$$\begin{matrix} (C_{15}H_{31}CO)\ NH \\ \qquad C_{15}H_{31})\ NH \end{matrix} > CO + H_2O + NaBr.$$

Wird der rohe Palmitylharnstoff in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich derselbe beim Erkalten in glänzenden weissen Blättern ab, die bei 103° schmelzen. Sie sind in Wasser ganz, in kaltem Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in Aether und in heissem Alkohol.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

Elementar-Analyse.

1) 0,3012 gr Substanz gaben 0,832 gr CO_2 = 0,22691 gr C = 75,33 % und 0,3508 gr H_2O = 0,03897 H = 12,94 %.
2) 0,208 gr Substanz gaben 0,576 CO_2 = 0,15709 gr C = 75,52 % und 0,2362 gr H_2O = 0,02674 H = 12,62 %.
3) 0,2694 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 23° und einem Barometerstande von 764,5 mm 14 Cc = 0,0158146 gr N = 5,88 %.

Berechnet.			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{32} = 384	=	75,59	75,33	75,52	— %
H_{64} = 64	=	12,60	12,94	12,62	—
N_2 = 28	=	5,51	—	—	5,88
O_2 = 32	=	6,30	—	—	
508		100,00			

Quindecylamin.

$C_{15}H_{31}NH_2$.

Gleiche Gewichtstheile gepulverter Palmitylharnstoff und fein gepulvertes Aetzkali wurden zusammen gerieben und die möglich innige Mischung in kleinen Portionen von je 20 gr in Glasretorten gebracht. Dann wurde sehr vorsichtig mit einer Gasflamme erhitzt. Es entstanden, indem die Masse schmolz, schwere weisse Dämpfe, die sich zum grössten Theil schon im Kühlrohre zu einer schneeweissen Masse verdichteten. Sobald ein gelbes Destillat überzugehen beginnt, ist die Operation zu Ende. Vermeidet man das gelbe Product, so erhält man, abgesehen von geringen Mengen Wasser, reines Amin. Soll das Destillat gereinigt werden, so muss dasselbe in (vielem) salzsaurem Wasser gelöst und filtrirt und durch Natronlauge wieder frei gemacht werden. Aus dem Rückstand wurde etwa noch zurückbleibendes Amin durch Anreiben mit Aether ausgezogen. Es wurden 40 % des Harnstoffes Amin gewonnen.

Die Zersetzung geht folgendermassen vor sich:

$$\begin{matrix}(C_{15}H_{31}CO)\ NH\\ (C_{15}H_{31})\ NH\end{matrix}\!\!>CO + 3\ KOH =$$

$$C_{15}H_{31}NH_2 + C_{15}H_{31}CO_2Ka + K_2CO_3 + NH_3.$$

Aus dem Rückstande wurde die Palmitinsäure durch Abscheiden mit Salzsäure wiedergewonnen (40 % des Harnstoffes).

Das Quindecylamin hält Wasser mit grosser Zähigkeit fest. Erst durch wiederholtes Destilliren mit trockenem Aetzkali und schliesslich mit metallischem Natrium war es wasserfrei zu erhalten. Es bildet eine blendend weisse, fettartige Masse, die bei 38° schmilzt und bei sehr hoher Temperatur destillirt. Dieselbe erstarrt nach dem Schmelzen krystallinisch und ist in Alkohol und Aether leicht;

in salzsaurem Wasser sehr schwer löslich. Aus letzterer Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure wieder ausgefällt. Das salzsaure Salz ist in Alkohol auch leicht löslich, aber unlöslich in Aether, krystallisirt in Nadeln und giebt mit Platinchlorid ein in heissem Alkohol lösliches Platindoppelsalz.

Elementar-Analyse.

1) 0,182 gr Substanz gaben 0,528 gr CO_2 = 0,144 C = 79,12 % und 0,2385 gr H_2O = 0,0265 H = 1456 %.
2) 0,371 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 26° C und einem Barometerstand von 759 mm 21 CC = 0,023253 gr N = 6,26 %.

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
C_{15}	= 180	= 79,29	79,12	— %
H_{33}	= 33	= 14,54	14,56	— „
N	= 14	= 6,17	—	6,26 „
	227	100,00		

Platinbestimmung des Platindoppelsalzes.

0,261 gr Substanz hinterliessen beim Glühen 0,059 gr met. Platin = 22,63 %.

Berechnet für	Gefunden
2 $(C_{15}H_{31}NH_2HCl)$ $PtCl_4$	
Pt = 22,52	22,63 %

II. Weiterabbau des Quindecylamins zum Tetradecylamin.

Quindecylnitril.

$C_{14}H_{29}CN$.

Ein Molecül Quindecylamin wurde in salzsaurem Wasser durch Erwärmen und Schütteln fein vertheilt und nach dem Erkalten 2 Molecüle Brom hinzugefügt. Es entstand dadurch ein braunes Oel, das zu Boden sank. Alsdann wurde ein grosser Ueberschuss Natronlauge zugesetzt und auf einem Sandbade erhitzt, bis das Reactionsproduct an die Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit stieg. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren wurde das (noch bromhaltige) Nitril von der wässerigen Flüssigkeit getrennt.

Der chemische Process geht in 2 Phasen vor sich:

1) $C_{15}H_{31}NH_2 + 2\,BrBr + 2\,NaOH = C_{15}H_{31}NBr_2 + 2\,NaBr + 2\,H_2O$.
2) $C_{15}H_{31}NBr_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_{29}CN + 2\,NaBr + H_2O$.

Um das Nitril bromfrei zu machen, wurde es durch Erwärmen vom Wasser befreit und über metallischem Natrium destillirt. Dabei entstandene basische Producte wurden durch abermalige Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entfernt und so eine farblose wasserhelle syrupdicke Flüssigkeit gewonnen, die beim Abkühlen auf 10° erstarrte.

Elementar-Analyse.

0,1584 gr Substanz gaben 0,4682 gr $CO_2 = 0{,}12769$ gr $C = 80{,}61\,\%$ und 0,1872 gr $H_2O = 0{,}0208$ gr $H = 13{,}13\,\%$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	= 180	= 80,72	80,61
H_{29}	= 29	= 13,00	13,13
N	= 14	= 6,28	—
	223	100,00	

Quindecylsäureamid.

$C_{14}H_{29}CONH_2$.

Gleiche Volumina rohes (bromhaltiges) Quindecylnitril und concentrirte Schwefelsäure wurden unter Abkühlung gemischt und die Mischung nach 24 Stunden in Wasser gegossen. Die sich abscheidende braune Masse wurde vorsichtig mit Aether behandelt, welcher unverändertes Nitril und harzig-ölige Nebenproducte auflöste. Durch Kochen mit Thierkohle und Krystallisiren aus Alkohol wurde das Amid farblos gewonnen. Die Ausbeute betrug 80 % des rohen Nitrils.

Ueber die Art, wie die concentrirte Schwefelsäure auf die Nitrile einwirkt, war in der Litteratur nichts Näheres zu finden, wohl aber über die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrile.

Wird ein Nitril mit wässeriger Salzsäure in der Hitze behandelt, so addiren sich, die dreifache Bindung des Stickstoffes lösend, zwei Molecüle Chlorwasserstoff dem Nitril zu:

$$RC\equiv N + 2HCl = RC\leqslant^{NH_2}_{Cl_2}.$$

Dieses unbeständige Amidchlorid wird aber durch Wasser sofort wieder zersetzt in Säureamid und Salzsäure

$$RC\leqslant^{NH_2}_{Cl_2} + H_2O = RC\leqslant^{NH_2}_{O} + 2HCl.$$

Sollte nun die energischer wirkende concentrirte Schwefelsäure sich in der Kälte nicht ähnlich verhalten wie die

schwächere Salzsäure in der Hitze? Ist das der Fall, so würde die Reaction auch in zwei Phasen verlaufen. Es würde sich zunächst ein Molecül Schwefelsäure an das Nitril anlagern:

$$C_{14}H_{29}C \equiv N + (OH)_2SO_2 =$$
$$C_{14}H_{29}C \lesssim \begin{matrix} N(OH)_2 \\ SO_2. \end{matrix}$$

Kommt zu dieser Verbindung Wasser, so zerfällt dieselbe wieder und zwar, die Elemente des Wassers aufnehmend, in Amid und Schwefelsäure:

$$C_{14}H_{29}C \lesssim \begin{matrix} N(OH)_2 \\ SO_2 \end{matrix} + H_2O =$$
$$C_{14}H_{29}C \lesssim \begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix} + H_2SO_4.$$

Das Quindecylamid bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche blättrige Massen, die bei 101° schmelzen.

Elementar-Analyse.

1) 0,197 gr Substanz gaben 0,538 gr $CO_2 = 0{,}14673$ gr C = 74,48 % und 0,2304 gr $H_2O = 0{,}0256$ gr H = 12,99 %,
2) 0,248 gr Substanz gaben 0,6793 gr $CO_2 = 0{,}18527$ gr C = 74,76 % und 0,289 gr $H_2O = 0{,}03211$ gr H = 12,95 %.
3) 0,4216 gr Substanz gaben bei einer Temperatur von 25° C. und einem Barometerstande von 761 mm 23,5 CC = 0,025397 gr N = 6,02 %.

Theorie.			Versuch.			
			I	II	III	
C_{15} =	180 =	74,69	74,48	74,76	—	%
H_{31} =	31 =	12,86	12,99	12,95	—	
N =	14 =	5,81	—	—	6,02	
O =	16 =	6,64	—	—		
	241	100,00				

Ein dem auf obige Weise gewonnenen Quindecylamid isomeres Säureamid hat J. Bouis[1]) aus dem fetten Oel der Samen von Jatropha Curcas, einer im tropischen Amerika einheimischen Euphorbiacee, erhalten, als er dasselbe drei Monate lang mit Ammoniak stehen liess Er bestimmte den Schmelzpunkt dieses von ihm Isocetinsäureamid genannten Körpers auf 67° C.

Quindecyltetradecylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}<NH\ (C_{14}H_{29}CO)\\ <NH\ (C_{14}H_{29}).\end{matrix}$$

Der Quindecylharnstoff wurde gleich dem Palmitylharnstoff dargestellt und in vielem heissen Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff fast völlig aus. Folgende Gleichung veranschaulicht den chemischen Process:

$$\begin{matrix}C_{14}H_{29}CONH_2\\ C_{14}H_{29}CONH_2\end{matrix} + NaBrO =$$

$$\begin{matrix}(C_{14}H_{29}CO)\ NH\\ (C_{14}H_{29})\quad\ NH\end{matrix}> CO + H_2O + NaBr.$$

Der Quindecyltetradecylharnstoff bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser ganz, in kaltem Alkohol und Aether fast unlösliche, in heissem Alkohol schwerlösliche Blätter, die bei 102,5° C. schmelzen.

Elementar-Analyse.

1) 0,2192 gr Substanz gaben 0,604 gr $CO_2 = 0{,}16473$ C = 75,15 % und 0,2508 gr $H_2O = 0{,}02786$ H = 12,71 %.
2) 0,1953 gr Substanz gaben 0,5357 gr $CO_2 = 0{,}1461$ gr C = 74,81 % und 0,2227 gr $H_2O = 0{,}02474$ gr H = 12,67 %.

---

1) Jahresber. f. Chemie 1854 p. 462.

Theorie.			Versuch. I	Versuch. II	
C_{30}	= 360	= 75,00	75,15	74,81	%
H_{60}	= 60	= 12,50	12,71	12,67	
N_2	= 28	= 5,83	—	—	
O_2	= 32	= 6,67	—	—	
	480	100,00			

Tetradecylamin.

$C_{14}H_{29}NH_2$.

Gleiche Gewichtstheile gepulverten Quindecylharnstoff und gepulvertes Aetzkali wurden gemischt und in einer Glasretorte vorsichtig erhitzt, bis die Masse sich nicht mehr aufblähte. Es destillirte eine weisse Masse über, welche jedoch, da das Material für die Weiterverarbeitung geschont werden musste, nicht gereinigt (wasserfrei gemacht) werden konnte. Es wurde nur eine

Platinbestimmung des Platindoppelsalzes gemacht. 0,2389 gr Platindoppelsalz hinterliessen beim Glühen 0,0596 gr met. Platin = 24,94 %.

Berechnet.	Gefunden.
2 $(C_{14}H_{29}NH_2HCl)$ $PtCl_4$	
Pt = 24,75	24,94 %

Quindecylsäure.

$C_{14}H_{29}COOH$.

Der Rückstand von der Tetradecylamin-Destillation wurde in Wasser gelöst, filtrirt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die sich abscheidende Quindecylsäure wurde abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Durch Verdünnen mit Wasser wurde die Säure aus

der alkoholischen Lösung abgeschieden. Obwohl dies mehrmals wiederholt wurde, konnte die Säure nicht farblos, sondern nur gelblich erhalten werden Leider ging dabei so viel Substanz verloren, dass Salze nicht mehr davon dargestellt werden konnten. Die gelblich gefärbte Säure schmilzt bei 38,5 °. Die Verbrennung ergab keine günstigen Resultate, trotzdem möge sie angeführt werden.

Elementar - Analyse.

0,1998 gr Substanz gaben 0,5536 gr CO_2 = 0,15098 gr C = 75,52 % und 0,2318 gr H_2O = 0,02575 gr H = 12,89 %.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	= 180	= 74,38	75,52 %
H_{30}	= 30	= 12,40	12,89 %
O_2	= 32	= 13,22	—
	242	100,00	

Einbasiche Säuren von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}O_2$ sind bis jetzt 3 bekannt:

1) Die Isocetinsäure, von J. Bouis[1]) dargestellt vom Schmelzpunkt 55 °;
2) von W. Thörner[2]) aus dem Schwamme Agaricus integer (Speitäubling) durch Ausziehen mit Alkohol und Abscheiden des gleichzeitig ausgezogenen Mannits gewonnen mit dem Schmelzpunkte 69,5—70 °;
3) die Pentadecylsäure von Krafft[3]) durch Oxydation des Methylpentadecylketons erhalten, schmelzend bei 51 °.

Zu diesen käme 4) die aus Quindecylharnstoff gewonnene Säure. Bedenkt man aber, dass Krafft das Keton

1) Siehe oben bei Quindecylsäureamid.
2) Ber. d. d. chem. Ges. XII p. 1635.
3) Ber. d. d. chem. Ges. XII p. 1671.

mit Hülfe des Bariumpalmitats dargestellt hat, so werden wohl spätere Untersuchungen, denen mehr Material zu Gebote steht, die Identität der aus Quindecylharnstoff gewonnenen Säure mit der von Krafft aus Metylpentadecylketon dargestellten feststellen.

III. Ueberführung des Tetradecylamins zur Tetradecylsäure.

Tetradecylnitril.

$C_{13}H_{27}CN$.

Ein Molecül Tetradecylamin wurde in salzsaurem Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten mit 2 Mol. Brom und einem grossen Ueberschuss Natronlauge versetzt. Es entstand dadurch wie in der nächst höheren Reihe ein schweres braunes Oel, das sich am Boden absetzte. Durch Erhitzen auf dem Sandbade wurde die Reaction beendigt. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen wurde das Nitril von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Die Reaction geht folgendermassen vor sich:

1) $C_{14}H_{29}NH_2 + 2\,BrBr + 2\,NaOH = C_{14}H_{29}NBr_2 + 2\,Na\,Br + 2\,H_2O$.
2) $C_{14}H_{29}NBr_2 + 2\,NaOH = C_{13}H_{27}CN + 2\,NaBr + H_2O$.

Aus demselben Grunde, aus welchem das Tetradecylamin nicht wasserfrei gemacht wurde, durfte auch dieses Nitril nicht bromfrei dargestellt werden.

Tetradecylsäure.

$C_{13}H_{27}COOH$.

Das Tetradecylnitril hätte durch Ansetzen mit Schwefelsäure in das Tetradecylamid übergeführt werden können.

Aber die geringe Quantität des Materials, die ja schon die Reinigung des letzten Amins und Nitrils verhindert hatte, drängte zu einem gewissen Abschluss des Abbaues und dies schien, da von einer Säure ausgegangen war, am besten mit einer Säure zu geschehen. Deshalb wurde das Tetradecylnitril in die Tetradecylsäure übergeführt, indem es mit alkoholischer Kalilauge 6 Stunden lang gekocht und nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die Einwirkung der Kalilauge auf Nitril ist vielfach studirt worden. Man ist der Ansicht, dass dieselbe in der Art vor sich geht, dass die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt, während der Stickstoff als Ammoniak abgespalten wird. Die Reaction würde demnach im vorliegendem Falle so zu erklären sein:

$$C_{13}H_{27}CN + KOH + H_2O = C_{13}H_{27}COOK + NH_3.$$

Die rohe gelb gefärbte Säure wurde durch Kochen mit Thierkohle in alhoholischer Lösung zu reinigen versucht. Der Versuch misslang. Nunmehr wurde die Säure in Natronlauge gelöst und mit Chlorbaryum das Baryumsalz gefällt. Nachdem dies mit Alkohol ausgekocht worden war, wurde es mit Salzsäure zersetzt und die Tetradecylsäure als eine weisse Masse erhalten, die nach dem Abfiltriren und Trocknen bei 51° schmolz.

Elementer-Analyse.

0,2154 gr Substanz gaben 0,5836 gr CO_2 = 0,15916 gr C = 73,89 % und 0,2406 gr H_2O = 0,0267 gr H = 12,39 %.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	= 168	= 73,68	37,89 %
H_{28}	= 28	= 12,28	12,39
O_2	= 32	= 14,04	—
	228	100,00	

Der Tetradecylsäure, von der Salze zu untersuchen nicht mehr möglich war, isomer ist die Myristinsäure, jedoch schmilzt diese erst bei 53,8 ° C.

Zum Schluss möge folgende Tabelle Platz finden, welche ein anschauliches Bild von dem Gange des Abbaues gewährt.

16. Reihe.	15. Reihe.	14. Reihe.
Palmitinsäure $C_{16}H_{31}O_2$ Schmelzpunkt 62 °		
Palmithyläther $C_{16}H_{31}O_2C_2H_5$ Schmelzpunkt 24,2 °		
	Quindecylamin $C_{15}H_{33}N$ Schmelzpunkt 38 °	Tetradecylamin $C_{14}H_{31}N$
	Quindecylnitril $C_{15}H_{29}N$ Schmelzpunkt 10 °	Tetradecylnitril $C_{14}H_{27}N$
Palmitylamid $C_{16}H_{33}NO$ Schmelzpunkt 101,5 °	Quindecylamid $C_{15}H_{31}NO$ Schmelzpunkt 101 °	
Palmitylquindecylharnstoff $C_{32}H_{64}N_2O_2$ Schmelzpunkt 103 °	Quindecyltetradecylharnstoff $C_{30}H_{60}N_2O_2$ Schmelzpunkt 102,5 °	
	Quindecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$	Tetradecylsäure $C_{14}H_{28}O_2$ Schmelzpunkt 51 °

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1885 im ersten chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin ausgeführt. Gern benutze ich die Gelegenheit, an dieser Stelle Herrn Privatdocenten Dr. W. Will meinen verbindlichsten Dank sowohl für die Anregung, als auch für die Unterstützung mit Rath und That bei dieser Arbeit auszusprechen.